

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 4 日
Date of Application:

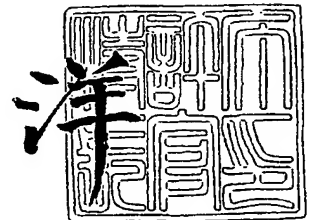
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 5 6 4 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 5 6 4 3]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社オートネットワーク技術研究所
 住友電装株式会社
 住友電気工業株式会社

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 S150092370
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08K 3/00
C08K 5/00
H01B 7/00

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区菊住 1 丁目 7 番 1 0 号 株式会社オートネッ
トワーク技術研究所内
【氏名】 長谷 達也

【特許出願人】
【識別番号】 395011665
【氏名又は名称】 株式会社オートネットワーク技術研究所

【特許出願人】
【識別番号】 000183406
【氏名又は名称】 住友電装株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000002130
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100095669
【弁理士】
【氏名又は名称】 上野 登

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 042000
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0117101
【包括委任状番号】 0117100
【包括委任状番号】 0013469

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂と融点180℃以上の熱可塑性樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および(E) 金属酸化物を含有してなることを特徴とする非架橋型難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(A) 非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂の含有率は40～90重量%、融点180℃以上の熱可塑性樹脂の含有率は60～10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記融点180℃以上の熱可塑性樹脂は、ポリメチルペンテンであることを特徴とする請求項1または2に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記(A) 非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、前記(B) 金属水和物30～250重量部、前記(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.3～15重量部、前記(D) イオウ系酸化防止剤0.3～30重量部および前記(E) 金属酸化物0.3～30重量部を含有してなることを特徴とする請求項1ないし3に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記(D) イオウ系酸化防止剤は、イミダゾール系化合物であることを特徴とする請求項1ないし4に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記(E) 金属酸化物は、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、鉛(Pb)およびスズ(Sn)から選択される少なくとも1種の金属の酸化物であることを特徴とする請求項1ないし5に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記(B) 金属水和物は、水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1ないし6に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項1ないし7に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周に被覆してなることを特徴とするノンハロゲン系絶縁電線。

【請求項 9】

請求項8に記載のノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または請求項8に記載のノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを特徴とするワイヤーハーネス。

【書類名】明細書

【発明の名称】非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネス

【技術分野】

【0001】

本発明は、非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関し、さらに詳しくは、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などに用いられる絶縁電線の絶縁被覆材として好適な非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などの配線に用いられる絶縁電線の絶縁被覆材としては、一般に、難燃性に優れた塩化ビニル樹脂が広く用いられており、これに耐摩耗性や引張強さ、引張伸びなどの機械的特性、柔軟性および加工性などの各種必要特性に応じて、可塑剤や安定剤などの添加剤が適宜配合され、また、これら添加剤の種類や配合量が調整されてきた。

【0003】

しかしながら、塩化ビニル樹脂は、それ自信難燃性を備える反面、分子鎖中にハロゲン元素を有しているため、車両の火災時や電気・電子機器の焼却廃棄時の燃焼時に有害なハロゲン系ガスを大気中に放出し、環境汚染の原因になるという問題がある。

【0004】

このような背景から、近年、ベース樹脂にポリエチレンまたはポリプロピレンなどを用い、難燃剤として水酸化マグネシウムなどの金属水和物を添加した、いわゆるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物が開発されてきたが、このノンハロゲン系難燃性樹脂組成物は、難燃剤として金属水和物を多量に添加する必要があるため、耐摩耗性などの機械的特性が著しく低下するという欠点があった。

【0005】

そこで、このような欠点を補うため、例えば、特許文献1には、複数のポリオレフィン系樹脂やゴムなどをベース樹脂として用い、さらに、このベース樹脂中に特定の官能基を特定量含有させることにより、ベース樹脂と金属水和物との親和性を高め、耐摩耗性などの機械的特性を改善する技術が開示されている。

【0006】

【特許文献1】特許第3280099号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来知られるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物の中でも、特に、非架橋型の難燃性樹脂組成物を絶縁電線の絶縁被覆材として用いた場合、次のような問題があった。すなわち、この絶縁電線を、例えば、自動車のエンジンルームなど、高温環境下に曝される部位に使用すると、絶縁被覆材が溶融してしまうといった問題があった。

【0008】

通常、高い耐熱特性が要求される部位に用いられる絶縁電線の絶縁被覆材には、電子線照射架橋や、シラン架橋などの架橋処理が行われるが、専用設備を用いてこのような架橋処理を行えば、製造コストが増加するといった問題があった。

【0009】

また、他にも、次のような問題もあった。すなわち、自動車などにおいて絶縁電線を使用する場合、一般に、複数の絶縁電線をひとまとまりに束ねて電線束とし、この電線束の外周に、テープ状、チューブ状またはシート状などの種々の形状からなる保護材を巻回することによりワイヤーハーネスとして使用することが多い。

【0010】

この際、このワイヤーハーネスを構成する絶縁電線としては、絶縁被覆材としてノンハロゲン系難燃性樹脂組成物を用いたノンハロゲン系絶縁電線のみならず、これまでの実績などから、絶縁被覆材としてポリ塩化ビニルなどの塩化ビニル樹脂組成物を用いた塩化ビニル系絶縁電線などもふんだんに使用されている。

【0011】

そのため、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線との混在を完全に避けるのは困難な状況にあり、このような状況の下、ノンハロゲン系絶縁電線が塩化ビニル系絶縁電線などと接触した状態で使用されると、電線束中のノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材が著しく劣化し、耐熱特性が悪化するという問題が生じることが判明した。

【0012】

さらに、通常、電線束に巻回されるワイヤーハーネス保護材の基材は、塩化ビニル樹脂組成物などが多く用いられていることから、ノンハロゲン系絶縁電線が塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などと接触した状態で使用されても、同様の問題が生じることが判明した。

【0013】

これら問題の原因としては、詳細なメカニズムまでは解明されていないが、塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などとノンハロゲン系絶縁電線とが接触すると、ノンハロゲン系難燃性樹脂組成物からなる絶縁被覆材中の酸化防止剤が著しく消費されるか、あるいは、酸化防止剤そのものが塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材中に移行するためではないかと推測されている。いずれにせよ、この種の劣化の問題を早期に解決する必要があった。

【0014】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、十分な難燃性、機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、高温環境下で使用しても熔融し難く、塩化ビニル樹脂材料などと接触する形態で使用された場合であっても材料が劣化することがなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有する非架橋型難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0015】

また、絶縁被覆材として、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を用いたノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を含んだワイヤーハーネスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

これら課題を解決するため、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、(A) プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂と融点180℃以上の熱可塑性樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および(E) 金属酸化物を含有してなることを要旨とする。

【0017】

この際、前記(A) 非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂の含有率は40～90重量%、融点180℃以上の熱可塑性樹脂の含有率は60～100重量%であることが好ましい。

【0018】

また、前記融点180℃以上の熱可塑性樹脂は、ポリメチルペンテンであることが好ましい。

【0019】

また、各成分の配合量としては、前記(A) 非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、前記(B) 金属水和物30～250重量部、前記(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.3～15重量部、前記(D) イオウ系酸化防止剤0.3～30重量部および前記(E) 金属酸化物0.3～30重量部の範囲内とするのが好ましい。

【0020】

また、前記(D) イオウ系酸化防止剤は、イミダゾール系化合物であることが好ましい。

【0021】

また、前記(E)金属酸化物は、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、鉛(Pb)およびスズ(Sn)から選択される少なくとも1種の金属の酸化物であることが好ましい。

【0022】

また、前記(B)金属水和物は、水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムであることが好ましい。

【0023】

一方、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周に被覆してなることを要旨とする。

【0024】

また、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを要旨とする。

【発明の効果】

【0025】

本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物によれば、(A)プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂と融点180℃以上の熱可塑性樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B)金属水和物、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物を含有しているので、燃焼時にハロゲン系ガスを発生することなく、十分な難燃性、機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、高温環境下で使用しても熔融し難く、塩化ビニル樹脂材料などと接触する形態で使用された場合であっても材料が劣化することがなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有する。

【0026】

また、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材として用いた本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電線束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。また、十分な耐熱特性を得るために、絶縁被覆材に高コストの原因となる架橋を行う必要もない。

【0027】

そのため、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスを、自動車のエンジンルームなど、絶えず高温環境下に曝される部位に使用すれば、安価なコストで、長期にわたり高い信頼性を確保することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、(A)プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂と融点180℃以上の熱可塑性樹脂(以下、「高融点樹脂」と称する)とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B)金属水和物、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物を含有している。初めに、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の各成分について説明する。

【0029】

本発明において、(A)非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂とは、プロピレン単

量体の含有率が50重量%以上のものをいう。プロピレン単量体の含有率としては、好ましくは、70重量%以上が望ましい。機械的特性に優れるからである。この際、プロピレン系樹脂は、プロピレン単量体単独からなっているとしても良いし、必要に応じて、プロピレン単量体以外の他の単量体を1種または2種以上含んでいても良い。

【0030】

他の単量体としては、エチレン、炭素数3~20の α -オレフィン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

【0031】

上記炭素数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。また、上記非共役ポリエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

【0032】

また、上記プロピレン系樹脂は、JIS K 6758に準拠して測定(温度230℃、加重2.16kg下で測定)されるメルトフローレイト(MFR)が0.1~7g/10分、好ましくは、0.3~5g/10分の範囲内にあるものが望ましい。MFRが0.1g/10分未満では、樹脂組成物の流動性が悪くなる傾向が見られ、MFRが7g/10分を越えると、機械的特性などが低下する傾向が見られるからである。

【0033】

一方、(A)非架橋型ベース樹脂中の高融点樹脂は、メルトフローレイト(MFR)や密度など、特に限定されるものではない。具体的には、ポリメチルペンテン(融点220~240℃)などが挙げられる。

【0034】

また、(A)非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂の含有率は40~90重量%、高融点樹脂の含有率は60~10重量%、好ましくは、プロピレン系樹脂の含有率は50~85重量%、高融点樹脂の含有率は50~15重量%の範囲内にあることが望ましい。プロピレン系樹脂の含有率が40重量%未満では、十分な機械的特性が得られなくなる傾向が見られ、高融点樹脂の含有率が10重量%未満では、十分な耐熱特性が得られなくなる傾向が見られるからである。

【0035】

本発明において、(B)金属水和物は、難燃剤として用いるもので、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基または結晶水を有する化合物などが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。これらのうち、特に好ましいのは、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムである。難燃効果、耐熱効果が高く、経済的にも有利だからである。

【0036】

この際、金属水和物の粒径は、種類によって異なるが、上記水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの場合、平均粒径(d_{50})が0.4~5.0 μm 、好ましくは、0.5~2 μm の範囲内にあることが望ましい。平均粒径が0.4 μm 未満では、粒子同士の二次凝集が起り、機械的特性が低下する傾向が見られるからであり、平均粒径が5.0 μm を越えると、機械的特性が低下し、絶縁被覆材として用いた場合に、外観荒れなどが生じる傾向が見られるからである。

【0037】

また、本発明において、(B)金属水和物は、脂肪酸、脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの表面処理剤により表面処理が施されていても良い。なお、表面処理された金属水和物を用いる場合、予め表面処理剤により表面処理された金属水和物を組成物中に配合しても良いし、未処理状態の金属水和物を表面処理剤と

もに組成物中に配合して表面処理を行っても良く、特に限定されるものではない。

【0038】

本発明において、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、チオジエチレンビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N'-ヘキサン-1, 6-ジイルビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、ベンゼンプロパン酸, 3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシ, C7-C9側鎖アルキルエステル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル) フェノール、ジエチル [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリーp-クレゾール、カルシウムジエチルビス [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォネート]、4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス [(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリル) メチル] -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン、2, 6-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス (オクチルチオ) -1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ) フェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス [2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -プロピノキ) -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカンなどが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。

【0039】

このうち、特に好ましいのは、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリーp-クレゾール、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオンである。

【0040】

本発明において、(D) イオウ系酸化防止剤としては、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、キサントゲン酸塩系化合物などが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。なお、本発明にいうイミダゾール系化合物はイオウ (S) 原子を含んでいる。

【0041】

上記イミダゾール系化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、4-メルカプトメチルベンズイミダゾール、5-メルカプトメチルベンズイミダゾールなどやこれらの亜鉛塩などが挙げられる。

【0042】

また、上記チアゾール系化合物としては、2-メルカプトベンズチアゾール、ジ-2-ベンズチアゾールジスルフィド、2-メルカプトベンズチアゾールの亜鉛塩、2-メルカ

プトベンズチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(N, N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンズチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンズチアゾールなどが挙げられる。

【0043】

また、上記スルフェンアミド系化合物としては、N-シクロヘキシル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N, N-ジイソプロピル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミドなどが挙げられる。

【0044】

また、上記チウラム系化合物としては、テトラメチルチウラムモノスルファイド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィドなどが挙げられる。

【0045】

また、上記ジチオカルバミン酸塩系化合物としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

【0046】

また、上記キサントゲン酸塩系化合物としては、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などが挙げられる。

【0047】

上記イオウ系酸化防止剤のうち、特に好ましいのは、イミダゾール系化合物であり、より具体的には、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩である。

【0048】

本発明において、(E)金属酸化物としては、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、鉛(Pb)、スズ(Sn)などの金属の酸化物、前記金属の合金の酸化物などが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。これらのうち、特に好ましいのは、亜鉛(Zn)の酸化物である。

【0049】

本発明において、上記各成分(A)～(E)の配合量としては、(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、(B)金属水和物30～250重量部、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.3～15重量部、(D)イオウ系酸化防止剤0.3～30重量部、(E)金属酸化物0.3～30重量部配合されていることが好ましい。

【0050】

この際、上記(B)金属水和物の配合量が30重量部未満では、十分な難燃性が得られない傾向が見られ、250重量部を越えると、十分な機械的特性が得られない傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、(B)金属水和物50～200重量部の範囲である。

【0051】

また、上記(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤の配合量が0.3重量部未満では、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、15重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、さらに、当該組成物の使用中に添加剤が表面にしみ出してくる傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.5～10重量部の範囲である。

【0052】

また、上記(D)イオウ系酸化防止剤の配合量が0.3重量部未満では、十分な耐熱特

性が得られない傾向が見られ、30重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、さらに、当該組成物の使用中に添加剤が表面に滲み出してくる傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、(D)イオウ系酸化防止剤0.5~20重量部の範囲である。

【0053】

また、上記(E)金属酸化物の配合量が0.3重量部未満では、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、30重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、加えて、十分な機械的特性が得られない傾向が見られるため好ましくない。より好ましくは、(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、(E)金属酸化物0.5~20重量部の範囲である。

【0054】

以上、本発明の必須成分である成分(A)~(E)につき、詳細に説明したが、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、他の任意樹脂成分としてポリオレフィンまたはゴムを併用しても構わない。ポリオレフィンとしては、高圧ラジカル重合法による低密度ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレンービニルエステル共重合体、エチレンー α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体などが挙げられる。また、ゴムとしては、エチレンプロピレン系ゴム、ブタジエン系ゴム、イソプレン系ゴム、天然ゴム、ニトリルゴム、イソプレンゴムなどが挙げられる。これらのポリオレフィン、ゴムは単独でも混合物でも良い。

【0055】

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体に用いられる α -オレフィン共重合体としては、チーグラー触媒やシングルサイト触媒などを用いる中低圧法およびその他の公知の方法によるものが用いられ、 α -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数3~20の α -オレフィン、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。

【0056】

上記エチレンービニルエステル共重合体に用いられるビニルエステル単量体としては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0057】

上記エチレンー α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体に用いられる、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチルなどが挙げられる。

【0058】

上記エチレンプロピレン系ゴムとしては、エチレンおよびプロピレンを主成分とするランダム共重合体および第3成分としてジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのジエンモノマーを加えたものを主成分とするランダム共重合体などが挙げられる。

【0059】

上記ブタジエン系ゴムとしては、ブタジエンを構成要素とする共重合体をいい、スチレンーブタジエンブロック共重合体およびその水添または部分水添誘導体であるスチレンーエチレンーブタジエンースチレン共重合体、1,2-ポリブタジエン、無水マレイン酸変性のスチレンーエチレンーブタジエンースチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性ブタジエンゴムなどが挙げられる。

【0060】

上記イソプレンゴムとしては、イソプレンを構成要素とする共重合体をいい、スチレンーイソプレンブロック共重合体およびその水添または部分水添誘導体であるスチレンーエチレンーイソプレンースチレン共重合体、無水マレイン酸変性のスチレンーエチレンーイ

ソプレンスチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性イソプレンゴムなどが挙げられる。

【0061】

この際、上記ポリオレフィンまたはゴムは、(A) 非架橋型ベース樹脂 100 重量部に対して、0～70 重量部の範囲内で含有される。ポリオレフィンまたはゴムの配合量が上限値を超えると、機械的特性などが低下する傾向が見られ、好ましくないからである。

【0062】

また、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物中には、必要に応じて、当該組成物の物性を損なわない範囲で他の添加剤が配合されていても良い。具体的には、無機充填剤、上述した酸化防止剤以外の他の酸化防止剤、金属不活性化剤（銅害防止剤）、紫外線吸収剤、紫外線遮蔽剤、難燃助剤、加工助剤（滑剤、ワックスなど）、カーボンやその他の着色用顔料など、一般的に樹脂成形材料に使用される添加剤などが配合されていても良く、特に限定されるものではない。

【0063】

例えば、添加剤として無機充填剤を配合した場合には、難燃剤である (B) 金属水和物の配合量を減少させることもできるし、他の特性を付与することもできる。このような無機充填剤としては、具体的には、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラック、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、黒鉛、シラスパルーン、ガラスパルーン、軽石、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスカー、グラファイト繊維、シリコンカーバイト繊維、アスベスト、ワラストナイトなどが挙げられる。

【0064】

また、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物においては、各種物性を高めるために一般的に用いられる官能基を非架橋型ベース樹脂に導入することもできる。本発明の基本的特性である難燃性、耐熱特性を妨げるものではないからである。具体的な官能基としては、カルボン酸基または酸無水基、エポキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルケニル環状イミノエーテル基、シラン基などが挙げられる。

【0065】

上述した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、公知の製造方法を用いることができる。例えば、必須成分である成分 (A) ～ (E) と、必要に応じて、上記任意樹脂成分や他の添加剤などを配合し、これらを通常のタンブラーなどでドライブレンドしたり、あるいは、バンバリミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールなどの通常の混練機で熔融混練して均一に分散したりすることにより当該組成物を得ることができる。

【0066】

次に、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の作用について詳細に説明する。

【0067】

上記構成を備えた非架橋型難燃性樹脂組成物は、(A) プロピレン単量体の含有率が 50 重量% 以上であるプロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および (E) 金属酸化物を含有しているので、燃焼時にハロゲン系ガスを発生することなく、十分な難燃性、耐摩耗性、引張強さ、引張伸びなどの機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、高温環境下で使用しても熔融し難く、塩化ビニル樹脂材料などと接触する形態で使用された場合であっても材料が劣化することがなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有する。この際、各成分が上述した特定の配合割合の範囲にあれば、各特性のバランスに優れる。

【0068】

そして特に、この非架橋型難燃性樹脂組成物をノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材として用いた場合であって、このノンハロゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁

電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用される場合には、ノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材が著しく劣化することなく、絶縁被覆材に架橋を行わなくても、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。

【0069】

ここで、本発明において重要な点は、(B) 金属水和物を含んだ、(A) プロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および(E) 金属酸化物がセットで含有されている点にある。

【0070】

すなわち、(B) 金属水和物を含んだ(A) 非架橋型ベース樹脂中に、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤のみ含有されている場合はもちろんのこと、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と(D) イオウ系酸化防止剤の2成分が含有されている場合であっても、上述した本発明に特有な作用効果が生じることはなく、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および(E) 金属酸化物の3成分が含有されていて初めて、上述した本発明に特有な作用効果が生じるのである。

【0071】

この点、従来、ゴム系材料においては、フェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤を併用して使用することにより、高温使用時の性能において相乗効果が得られることは知られてはいる。しかしながら、本発明のような、分子構造の全く異なるプロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂においては、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と(D) イオウ系酸化防止剤とを併用して使用しただけでは、ゴム系材料に見られる相乗効果は全く期待できないのである。

【0072】

ところが、このようなプロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂であっても、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤の存在下の下、さらに、(E) 金属酸化物が存在している場合には、明らかに長期にわたって材料が劣化することなく、耐熱特性が改善される。

【0073】

したがって、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物においては、その詳細なメカニズムまでは解明されていないが、(E) 金属酸化物が、(D) イオウ系酸化防止剤の触媒的な役割を果たすことにより、プロピレン系樹脂と高融点樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中においても、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と(D) イオウ系酸化防止剤による相乗効果などが生じ、上述した本発明に特有な作用効果が発現されるものと推測される。そして、さらに、高融点樹脂(融点180℃以上の熱可塑性樹脂)を含有することにより、絶えず高温環境下に曝されても熔融し難く、耐加熱変形性に優れたものとなるのである。

【0074】

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスの構成について説明する。

【0075】

本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上述した非架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。このノンハロゲン系絶縁電線の構成としては、導体の外周に直接、絶縁被覆材が被覆されていても良いし、導体とこの絶縁被覆材との間に、他の中間部材、例えば、シールド導体や他の絶縁体などが介在されていても良い。

【0076】

また、導体は、その導体径や導体の材質など、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜定めることができる。また、絶縁被覆材の厚さについても、特に制限はなく、導体径などを考慮して適宜定めることができる。

【0077】

上記ノンハロゲン系絶縁電線の製造方法としては、バンバリミキサー、加圧ニーダー、ロールなどの通常用いられる混練機を用いて熔融混練した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物を、通常の押出成形機などを用いて導体の外周に押出被覆するなどして製造することができ、特に限定されるものではない。

【0078】

一方、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束が、ワイヤーハーネス保護材により被覆されてなる。

【0079】

ここで、本発明に言う、塩化ビニル系絶縁電線は、塩化ビニル樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。ここで、塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニル単量体を主成分とする樹脂をいい、この樹脂は、塩化ビニルの単独重合体であっても良いし、他の単量体との共重合体であっても良い。具体的な塩化ビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル、エチレン塩化ビニル共重合体、プロピレン塩化ビニル共重合体などが挙げられる。

【0080】

なお、塩化ビニル系絶縁電線の絶縁被覆材以外の構成や電線の製造方法については、上述したノンハロゲン系絶縁電線とほぼ同様であるので説明は省略する。

【0081】

また、本発明に言う、単独電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線のみがひとまとまりに束ねられた電線束をいう。一方、混在電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含み、これら絶縁電線が混在状態でひとまとまりに束ねられた電線束をいう。この際、単独電線束および混在電線束に含まれる各電線の本数は、任意に定めることができ、特に限定されるものではない。

【0082】

また、本発明に言う、ワイヤーハーネス保護材は、複数本の絶縁電線が束ねられた電線束の外周を覆い、内部の電線束を外部環境などから保護する役割を有するものである。

【0083】

本発明においては、ワイヤーハーネス保護材を構成する基材として、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を用いる。

【0084】

ノンハロゲン系樹脂組成物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体などのポリオレフィンに、ノンハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加してなるポリオレフィン系難燃性樹脂組成物や、上述した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物などを用いることができる。

【0085】

また、塩化ビニル樹脂組成物としては、上述した塩化ビニル系絶縁電線材料として説明したものを用いることができる。

【0086】

また、塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物としては、上記ポリオレフィンにハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加したものなどが挙げられる。

【0087】

また、このワイヤーハーネス保護材としては、テープ状に形成された基材の少なくとも一方の面に粘着剤が塗布されたものや、チューブ状、シート状などに形成された基材を有するものなどを、用途に応じて適宜選択して用いることができる。

【0088】

ここで、本発明に係るワイヤーハーネスは、上述した電線束の種類とワイヤーハーネス保護材の種類により、次のような組み合わせのワイヤーハーネスを含んでいる。

【0089】

すなわち、本発明に係るワイヤーハーネスは、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単

独電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束をハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束をハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネスを含んでいる。

【0090】

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスの作用について説明する。

【0091】

本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電線束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。また、十分な耐熱特性を得るために、絶縁被覆材に高コストの原因となる架橋を行う必要もない。

【0092】

そのため、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスを、自動車のエンジンルームなど、絶えず高温環境下に曝される部位に使用すれば、安価なコストで、長期にわたり高い信頼性を確保することができる。

【実施例】**【0093】**

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0094】

(供試材料および製造元など)

本実施例において使用した供試材料を製造元、商品名、物性値などとともに示す。なお、一部のものについては実験室にて合成したものを使用した。

【0095】

(A) 非架橋型ベース樹脂:

(a1) ポリプロピレン [出光石油化学(株)製、商品名「E-150GM」、MFR = 0.5 g/10分]

(a2) ポリプロピレン [日本ポリケム(株)製、商品名「BC8」、MFR = 1.8 g/10分]

(a'1) ポリメチルペンテン [三井化学(株)製、商品名「MX002」]

【0096】

(B) 金属水和物:

(b1) 水酸化マグネシウム [マーティンスベルグ(株)製、商品名「マグニフィンH10」、平均粒径約1.0 μm]

(b2) 水酸化マグネシウム [昭和電工(株)製、商品名「ハイジライトH42」、平均粒径約1.0 μm]

(b3) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約0.5 μm]

(b4) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約5.0 μm]

(b5) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約0.3 μm]

(b6) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約8.0 μm]

【0097】

(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤:

- (c 1) チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「イルガノックス1010」
- (c 2) チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「イルガノックス3114」
- (c 3) チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「イルガノックス1076」
- (c 4) 旭電化工業 (株) 製、商品名「アデカAO-80」

【0098】

(D) イオウ系酸化防止剤:

- (d 1) 2-メルカプトベンズイミダゾール [大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクラックMB」]
- (d 2) 2-メルカプトメチルベンズイミダゾール [大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクラックMMB」]
- (d 3) 2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩 [大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクラックMBZ」]

【0099】

(E) 金属酸化物:

- (e 1) 酸化亜鉛 (亜鉛華) [ハクスイテック (株) 製、商品名「酸化亜鉛2種」]

【0100】

その他の成分:

- (x 1) 旭化成ケミカルズ (株) 製、商品名「タフテックH1041」
- (x 2) 旭化成ケミカルズ (株) 製、商品名「タフテックM1913」
- (x 3) クレイトンポリマー・ジャパン (株) 製、商品名「FG1901X」
- (x 4) 旭化成ケミカルズ (株) 製、商品名「タフテックH1053」
- (x 5) 三井・デュポンポリケミカル (株) 製、商品名「HPR VR103」
- (y 1) チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「イルガノックスMD1024」

」

なお、(x 1) ~ (x 5) は、ポリオレフィンまたはゴムであり、(y 1) は、金属不活性化剤である。

【0101】

塩化ビニル系絶縁電線材料およびワイヤーハーネス保護材材料:

- ポリ塩化ビニル樹脂 [東ソー (株) 製、商品名「4000M3」、重合度1300]
- ジイソノニルフタレート (DINP) [大日本インキ化学 (株) 製、商品名「モノサイザーDINP」]
- ジオクチルフタレート (DOP) [大日本インキ化学 (株) 製、商品名「モノサイザーDOP」]

重質炭酸カルシウム [丸尾カルシウム (株) 製、商品名「スーパー#1700」]

カルシウム亜鉛系安定剤 [堺化学 (株) 製、商品名「OW-800」]

スチレンブタジエンゴム [JSR (株) 製、商品名「1013N」]

天然ゴム [RSS2号]

酸化亜鉛 [ハクスイテック (株) 製、商品名「酸化亜鉛2種」]

ロジン系樹脂 [荒川化学工業 (株) 製、商品名「エステルガムH」]

【0102】

(組成物および絶縁電線の作製)

初めに、二軸混練機を用いて、後述の表に示す各成分を混合温度250℃にて混合した後、ペレタイザーにてペレット状に成形して本実施例に係る組成物と比較例に係る組成物を得た。次いで、得られた各組成物を、50mm押出機により、軟銅線を7本撚り合わせた軟銅撚線の導体 (断面積0.5mm²) の外周に0.28mm厚で押出被覆し、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線および比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を作製した。

。

【0103】

次いで、ポリ塩化ビニル樹脂（重合度 1300）100 重量部に対して、可塑剤として DINP（ジイソノニルフタレート）40 重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム 20 重量部、安定剤としてカルシウム亜鉛系安定剤 5 重量部をオープンロールで 180℃で混合し、ペレタイザーにてペレット状に成形したポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドを、50 mm 押出機により、軟銅線を 7 本撚り合わせた軟銅撚線の導体（断面積 0.5 mm²）の外周に 0.28 mm 厚で押出被覆し、塩化ビニル系絶縁電線を作製した。

【0104】

（ワイヤーハーネスの作製）

次に、得られた本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線、比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線および塩化ビニル系絶縁電線を用いて、ワイヤーハーネスを作製した。すなわち、任意の数のノンハロゲン系絶縁電線と、任意の数の塩化ビニル系絶縁電線を混在させた混在電線束を作製し、その外周に、ワイヤーハーネス保護材として、粘着剤付テープを巻き付けることによりワイヤーハーネスを作製した。

【0105】

この際、粘着剤付テープは、ポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドからなる基材の片側表面全体に、粘着剤として 0.02 mm 厚の粘着層を設けたものであり、当該テープの全体厚さは 0.13 mm とした。ここで、粘着剤付テープ材料として使用したポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドは、ポリ塩化ビニル樹脂（重合度 1300）100 重量部に対して、可塑剤として DOP（ジオクチルフタレート）60 重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム 20 重量部、安定剤としてカルシウム亜鉛系安定剤 5 重量部を配合したものをを用いた。また、粘着剤としてはスチレンブタジエンゴム 70 重量部に対して、天然ゴム 30 重量部と、酸化亜鉛 20 重量部、ロジン系樹脂 80 重量部を配合したものをを用いた。

【0106】

（試験方法）

以上のように作製した各絶縁電線について、難燃性試験、引張伸び試験、引張強度試験、耐摩耗性試験、柔軟性試験、加工性試験、耐熱性 A および耐熱性 C 試験を行った。一方、ワイヤーハーネス中の絶縁電線については、耐熱性 B 試験を行った。以下に各試験方法および評価方法について説明する。

【0107】

（難燃性試験）

JASO D611-94 に準拠して行った。すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を 300 mm の長さに切り出して試験片とした。次いで、各試験片を鉄製試験箱に入れて水平に支持し、口径 10 mm のブンゼンバーナーを用いて還元炎の先端を試験片中央部の下側から 30 秒以内で燃焼するまで当て、炎を静かに取り去った後の残炎時間を測定した。この残炎時間が 15 秒以内のものを合格とし、15 秒を超えるものを不合格とした。

【0108】

（引張伸び試験、引張強度試験）

JASO D611-94 に準拠して行った。すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を 150 mm の長さに切り出し、導体を取り除いて絶縁被覆材のみの管状試験片とした後、その中央部に 50 mm の間隔で標線を記した。次いで、23 ± 5℃の室温下にて試験片の両端を引張試験機のチャックに取り付けた後、引っ張り速度 200 mm/分で引っ張り、試験片の破断時の荷重および標線間の距離を測定した。引張伸びについては 125% 以上のものを合格とし、125% 未満のものを不合格とした。一方、引張強度については 15.7 MPa 以上のものを合格とし、15.7 MPa 未満のものを不合格とした。

【0109】

（耐摩耗性試験）

JASO D611-94 に準拠し、ブレード往復法により行った。すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を 750 mm の長さに切り出して試験片とした。次いで、25℃の室温下にて、台上に固定した試験片の絶縁被覆材の表面を軸方向に 10 mm の長さにわたってブレードを往復させ、絶縁被覆材の摩耗によってブレードが導体に接触するまでの往復回

数を測定した。この際、ブレードにかかる荷重は7Nとし、ブレードは毎分50回の速度で往復させた。次いで、試験片を100mm移動させて、時計方向に90℃回転させ、上記の測定を繰り返した。この測定を同一試験片について合計3回行い、最低値が150回以上のものを合格とし、150回未満のものを不合格とした。

【0110】**(柔軟性試験)**

各絶縁電線を手で折り曲げた際の手感触により判断した。すなわち、触感が良好のものを合格とし、良好でないものを不合格とした。

【0111】**(加工性試験)**

各被覆電線の端末部の樹脂被覆部を皮剥した際に、ヒゲが形成されるか否かを確認し、ヒゲが形成されないものを合格とし、ヒゲが形成されるものを不合格とした。

【0112】**(耐熱性A試験)**

ノンハロゲン系絶縁電線1本を150℃×72時間の条件下にて老化させた後、自己径巻き付けにより絶縁被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、亀裂が生じたものを不合格とした。

【0113】**(耐熱性B試験)**

ワイヤーハーネス、すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線をそれぞれ任意の数にて混在させた混在電線束の外周に、塩化ビニル系粘着剤付テープを巻き付けたものを150℃×72時間の条件下にて老化させた後、混在電線束中より任意のノンハロゲン系絶縁電線を1本取り出し、自己径巻き付けにより電線被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、亀裂が生じたものを不合格とした。

【0114】**(耐熱性C試験)**

200℃の恒温槽内にて、ノンハロゲン系絶縁電線を10分間放置した後、幅0.7mmのヘッド先端部により、荷重300g、4時間加圧した。その後、荷重を取り去り、ノンハロゲン系絶縁電線の耐電圧試験(1000V×1分間)を行い、耐電圧試験に耐えるものを合格とし、耐えないものを不合格とした。

【0115】

以下の表1～5に組成物の成分配合および評価結果を示す。

【0116】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
(A) 非架橋型ペ-ス樹脂 (a1) E-150GM (a'1) MX002	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30
(B) 金属水和物 (b1) マグネシウムH10	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (c1) イルガックス1010	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) イオウ系酸化防止剤 (d1) /クテックMB (d2) /クテックMMB (d3) /クテックMBZ	5	5	5	5	5	0.5	20	0.1	25
(E) 金属酸化物 (e1) 酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5	5	5	5
その他の成分 (x1) タフテックH1041 (y1) イルガックスMD1024	1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	400	500	500	510	500	520	300	550	85
引張強度(MPa)	30	35	35	37	35	35	18	34	16
耐摩耗性(回数)	750	1200	1000	1000	900	1100	350	1200	350
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性A	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性C	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
※ ハロゲン系絶縁電線(本)	10	10	5	10	10	10	10	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20	20	20	20	20	20

【0117】

【表 2】

	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4
(A) 非架橋型ヘース樹脂				
(a1) E-150GM	70	70	70	70
(a'1) MX002	30	30	30	30
(B) 金属水和物				
(b1) マグネシウムH10	70	70	70	70
(C) ビンダー・フェニール系酸化防止剤				
(c1) イルガックス1010	3	3	3	3
(D) イオウ系酸化防止剤				
(d1) クレックMB	5	5	5	5
(E) 金属酸化物				
(e1) 酸化亜鉛2種	0.5	20	0.1	25
その他の成分				
(x1) タテックH1041	10	10	10	10
(y1) イルガックスMD1024	1	1	1	1
難燃性	合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	500	350	480	300
引張強度(MPa)	38	25	36	21
耐摩耗性(回数)	1000	800	1200	500
柔軟性	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	不合格
耐熱性A	合格	合格	不合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	不合格	合格
耐熱性C	合格	合格	合格	合格
※ フハロゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20

【0118】

【表3】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(A)非架橋型ベース樹脂 (a1)E-150GM (a'1)MX002	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30
(B)金属水和物 (b1)マグネシウムH10 (b2)ハイジライトH42 (b3)水酸化マグネシウム (b4)水酸化マグネシウム (b5)水酸化マグネシウム (b6)水酸化マグネシウム	70	70 30	30	250	70	70	10	300	100	70
(C)ビニルモノマー系酸化防止剤 (c1)イルガックス1010	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D)イオウ系酸化防止剤 (d1)クワックMB	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(E)金属酸化物 (e1)酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
その他の成分 (x2)タフテックM1913 (y1)イルガックスMD1024	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	400	500	620	150	650	200	650	50	200	140
引張強度(MPa)	30	35	41	18	40	20	43	13	14	11
耐摩耗性(回数)	750	900	1600	250	1500	300	2000	120	130	100
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性A	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性C	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
※ ハロゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10	10	5	10	10	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

【0119】

【表4】

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例9	比較例10
(A) 非架橋型ベース樹脂							
(a1) E-150GM	70	70	70	70	70	70	70
(a'1) MX002	30	30	30	30	30	30	30
(B) 金属水和物							
(b1) マグネシウムH10	70	100	90	120	100	70	70
(C) ビンダー・ドフェノール系酸化防止剤							
(c1) イルガノックス1010	0.5	10	3	3		0.3	15
(c2) イルガノックス3114							
(c3) イルガノックス1076					3	3	3
(c4) アデカAO-80							
(D) イオウ系酸化防止剤							
(d1) クレックMB	5	5	5	5	5	5	5
(E) 金属酸化物							
(e1) 酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5	5
その他の成分							
(x2) タテックM1913	10	10	10	10	10	10	10
(y1) イルガノックスMD1024	1	1	1	1	1	1	1
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	500	300	450	400	400	520	250
引張強度(MPa)	35	23	32	28	30	36	18
耐摩耗性(回数)	900	600	800	700	700	1200	300
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
耐熱性A	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格
耐熱性C	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
※ ノンハダゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10	5	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20	20	20	20

【0120】

【表 5】

実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例11	比較例12	比較例13
(A)非架橋型ヘース樹脂 (a1)E-150GM (a2)BC8 (a'1)MX002	70 90 10	40 60	70 30	80 20		100	95	30 70
(B)金属水和物 (b1)マグネシウムH10	70	100	70	70	70	70	70	70
(C)ヒンダードフェニール系酸化防止剤 (c1)イルガノックス1010	3	3	3	3	3	3	3	3
(D)イオウ系酸化防止剤 (d1)クラックMB	5	5	5	5	5	5	5	5
(E)金属酸化物 (e1)酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5	5	5
その他の成分 (x3)FG1901X (x4)タテックH1053 (x5)HPR VR103 (y1)イルガノックスMD1024	10 1 合格 400 30 750	10 1 合格 500 35 900	10 1 合格 500 35 900	10 1 合格 480 26 700	10 1 合格 400 24 600	10 1 合格 600 40 2000	10 1 合格 520 36 2500	10 1 合格 180 15.2 100
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	400	500	300	480	400	600	520	180
引張強度(MPa)	30	35	23	26	24	40	36	15.2
耐摩耗性(回数)	750	900	600	700	600	2000	2500	100
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性A	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性C	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
※ ハロゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10	5	10	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20	20	20	20	20

【0121】

本発明の一実施例に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、いずれも十分な難燃性、引張伸び、引張強度、耐摩耗性などの機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、当該組成物を絶縁被覆材として用いたノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とが混

在した状態でワイヤーハーネスとして使用された場合であっても、絶縁被覆材が劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有し、さらに、耐加熱変形性にも優れることが確認できた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】十分な難燃性、機械的特性、柔軟性及び加工性を有するとともに、高温環境下で使用しても熔融し難く、塩化ビニル樹脂材料等と接触して使用された場合でも材料が劣化することがなく、長期に亘って十分な耐熱特性を有する非架橋型難燃性樹脂組成物、これを用いた絶縁電線、ワイヤーハーネスを提供すること。

【解決手段】(A) プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂と融点180℃以上の熱可塑性樹脂とを含む非架橋型ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤及び(E) 金属酸化物を含有させた組成物とする。上記熱可塑性樹脂、(D)、(E)成分としては、それぞれ、ポリメチルペンテン、イミダゾール系化合物、酸化亜鉛を好適に用いる。また、当該組成物を絶縁被覆材に用いたノンハロゲン系絶縁電線とし、この電線をワイヤーハーネスの電線束中に使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-405643
受付番号	50301999923
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月 4日

特願 2003-405643

出願人履歴情報

識別番号

[395011665]

1. 変更年月日

2000年11月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県名古屋市南区菊住1丁目7番10号

氏 名

株式会社オートネットワーク技術研究所

2. 変更年月日

2004年 1月 5日

[変更理由]

住所変更

住 所

三重県四日市市西末広町1番14号

氏 名

株式会社オートネットワーク技術研究所

特願 2003-405643

出願人履歴情報

識別番号

[000183406]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住所

三重県四日市市西末広町1番14号

氏名

住友電装株式会社

特願 2003-405643

出願人履歴情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏名

住友電気工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018342

International filing date: 02 December 2004 (02.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-405643
Filing date: 04 December 2003 (04.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.